

10/539798

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

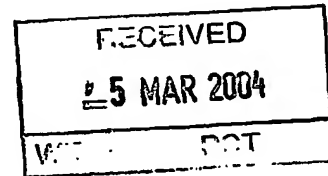
16.1.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 7月15日

出願番号  
Application Number: 特願2003-274842  
[ST. 10/C]: [JP2003-274842]



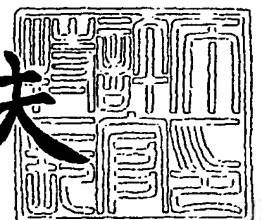
出願人  
Applicant(s): 三菱レイヨン株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 P150361000  
【提出日】 平成15年 7月15日  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C08G 63/02  
G03G 9/08  
G03G 9/087

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内  
【氏名】 大和 真哉

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内  
【氏名】 杉浦 将

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内  
【氏名】 原田 陽子

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内  
【氏名】 近藤 晃史

【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県豊橋市牛川通四丁目1番地の2 三菱レイヨン株式会社豊橋事業所内  
【氏名】 伊藤 弘一

【特許出願人】  
【識別番号】 000006035  
【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社  
【代表者】 皇 芳之

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 010054  
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

結着樹脂および着色剤を含有するトナーであって、結着樹脂の主成分がポリエステルよりなり、そのポリエステルは第一のポリエステルと第二のポリエステルとを含み、第一のポリエステルと第二のポリエステルの配合比率が $5/95 \sim 95/5$ （質量比）であり、第一のポリエステルは、重量平均分子量が $25,000 \sim 100,000$ で軟化温度が $150 \sim 220^{\circ}\text{C}$ の線状ポリエステルであり、また第二のポリエステルは、重量平均分子量が $2,000 \sim 10,000$ の線状ポリエステルであり、最低定着温度が $130^{\circ}\text{C}$ 以下で定着温度幅が $40^{\circ}\text{C}$ 以上であることを特徴とするトナー。

## 【請求項 2】

第二のポリエステルが、軟化温度が $100^{\circ}\text{C}$ 以下のポリエステルを含有する請求項 1 記載のトナー。

## 【請求項 3】

第二のポリエステルが少なくとも 2 種のポリエステルを含み、その 2 種のポリエステルの軟化温度の差が $5^{\circ}\text{C}$ 以上である請求項 1 または 2 記載のトナー。

## 【請求項 4】

請求項 1～3 記載のトナーにおいて用いられる結着樹脂。

【書類名】明細書

【発明の名称】トナーおよびトナー用結着樹脂

【技術分野】

【0001】

本発明は、トナーおよびこれに用いられる結着樹脂に関するものである。

【背景技術】

【0002】

電子写真印刷法及び静電荷現像法により画像を得る方法においては、感光体上に形成された静電荷像をあらかじめ摩擦により帯電させたトナーによって現像したのち、定着を行う。定着方式については、現像によって得られたトナー像を加圧及び加熱されたローラーを用いて定着するヒートローラー方式と、電気オープン或いはフラッシュビーム光を用いて定着する非接触定着方式とがある。

【0003】

これらのプロセスを問題なく通過するためには、トナーは、まず安定した帯電量を保持することが必要であり、次に紙への定着性が良好であることが必要とされる。また、装置は定着部に加熱体を有するため、装置内で温度が上昇することから、トナーは、装置内でブロッキングしないことが要求される。

【0004】

最近では、省エネ化が必須となりヒートローラー方式において、定着部の低温化が進んできた。そのため、トナーにはより低い温度で紙に定着する性能、つまり低温定着性が強く求められるようになってきている。また、より広いワーキングレンジが要求されることから、トナーの定着温度幅としても、より広い幅が要求されるようになってきている。

【0005】

トナー用結着樹脂は、上述のようなトナー特性に大きな影響を与えるものであり、ポリスチレン、スチレンアクリル樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリアミド等が知られているが、最近では、透明性と定着性のバランスを取りやすいとともに、透明性に優れ、フルカラートナーに好適な特性を有することから、ポリエステルが特に注目されている。

【0006】

トナー用結着樹脂としてポリエステル樹脂を用いる場合、三官能以上のモノマーを使用した非線状ポリエステルを用いるのが一般的であるが、より広い定着温度幅を発現させるために、2種以上のポリエステルを併用する検討がなされてきた（例えば、特許文献1、2参照）。

【0007】

特許文献1では、非線状ポリエステルと線状ポリエステルとを併用した結着樹脂が検討されている。具体的には、軟化温度が110～116℃の非線状ポリエステルと軟化点が85～102℃の線状ポリエステルとを併用した、定着温度幅が50℃以上であるトナーが開示されている。しかしながら、特許文献1に記載されているトナーは、定着温度幅は広いものの、最低定着温度が150℃以上と高く、低温定着性がまだ十分でない。

【0008】

特許文献2では、軟化点の異なる2種の線状ポリエステルを併用した結着樹脂が検討されている。具体的には、軟化点が112～123℃である高軟化点の線状ポリエステルと軟化点が89～92℃である低軟化点の線状ポリエステルとを併用した、定着温度幅が30℃以上であるトナーが開示されている。しかしながら、特許文献2に記載されているトナーは、最低定着温度が150℃以上と高く、低温定着性がまだ十分でない。

【0009】

従って、最近の複写機の高速化、小型化、省エネルギー化に鑑みれば、更なる低温定着性、及び定着温度幅の拡幅が望まれる。

【特許文献1】特開平4-362956号公報

【特許文献2】特開平4-313760号公報

【発明の開示】

**【発明が解決しようとする課題】****【0010】**

本発明の目的は、低温定着性に優れ、定着温度幅が広いトナーおよびこれに用いられる結着樹脂を提供することにある。

**【課題を解決するための手段】****【0011】**

本発明は、結着樹脂および着色剤を含有するトナーであって、結着樹脂の主成分がポリエステルよりなり、そのポリエステルは第一のポリエステルと第二のポリエステルとを含み、第一のポリエステルと第二のポリエステルの質量比が5:95～95:5であり、第一のポリエステルは、重量平均分子量が25,000～100,000で軟化温度が150～220℃の線状ポリエステルであり、また第二のポリエステルは、重量平均分子量が2,000～10,000の線状ポリエステルであり、最低定着温度が130℃以下で定着温度幅が40℃以上であることを特徴とするトナー、並びにこれに用いられる結着樹脂に関するものである。

**【発明の効果】****【0012】**

本発明によれば、特定の重量平均分子量および／または軟化温度を有する線状ポリエステルを2種類以上併用することにより、低温定着性および耐ホットオフセット性に優れた、広い定着温度幅を有するポリエステル系トナーを得ることが可能である。

**【発明を実施するための最良の形態】****【0013】**

以下、本発明の好適な実施形態について説明する。

**【0014】**

本発明のトナーは、最低定着温度が130℃以下であり、かつ、定着温度幅が40℃以上である。ここでいう、最低定着温度とは、複写機「PAGEPREST N4-612 II」（カシオ電子工業社製）を改造した装置を用い、熱ローラー設定温度を順次下げながら、A4普通紙の上部に印刷した画像がローラーに付着し、紙の下余白部分を汚すかどうかを目視にて確認し、汚れの生じない最低の設定温度である。また、定着温度幅とは、最高定着温度と最低定着温度の差であり、最高定着温度とは、前記熱ローラーの設定温度を順次上昇させながら定着画像の光沢度を測定し、光沢度が最大を示す温度である。

**【0015】**

トナーの最低定着温度が130℃を超える場合は、熱ローラーの設定温度が高くなり、プリンターの消費電力が増大するため、好ましくない。

**【0016】**

また、トナーの定着温度幅が40℃未満の場合は、熱ローラー温度が変動する際にオフセット現象が起こり易いため、好ましくない。

**【0017】**

本発明においては、後述するように、結着樹脂として、特定の重量平均分子量および／または軟化温度を有する線状ポリエステルを併用することによって、上記の最低定着温度と定着温度幅とを発現することができる。

**【0018】**

本発明のトナーのガラス転移温度（以下、 $T_g$ と略す）は、特に制限されないが、45～70℃であることが好ましい。トナーの $T_g$ が45℃以上の場合に、トナーの耐ブロッキング性が良好となる傾向にあり、70℃以下の場合に、トナーの定着性が良好となる傾向にある。トナーのガラス転移温度の下限値は、47℃以上がより好ましく、上限値は68℃以下がより好ましい。

**【0019】**

本発明のトナーの軟化温度は、特に制限されないが、95～140℃であることが好ましい。トナーの軟化温度が95℃以上の場合に、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にあり、140℃以下の場合に、トナーの定着性が良好となる傾向にある。トナーの軟

化温度の下限値は、100℃以上がより好ましく、105℃以上が特に好ましい。また、この上限値は135℃以下がより好ましく、130℃以下が特に好ましい。

#### 【0020】

本発明のトナーの溶融粘度は、特に制限されないが、120℃で測定した時の溶融粘度が200～5000 Pa・sであることが好ましい。この溶融粘度が200 Pa・s以上の場合に、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にあり、5000 Pa・s以下の場合に、トナーの定着性、光沢が良好となる傾向にある。この溶融粘度の下限値は、220 Pa・s以上がより好ましく、また、上限値は4600 Pa・s以下がより好ましい。

#### 【0021】

また、本発明のトナーの平均粒子径は、特に制限されないが、7 μm以下であることが好ましい。トナーの平均粒径が7 μm以下の場合に、非オフセット性が良好となるとともに、光沢や解像度に優れた画像が得られる傾向にある。

#### 【0022】

次に、本発明のトナーを構成する成分について説明する。

#### 【0023】

本発明のトナーの構成成分である結着樹脂は、その主成分がポリエステルよりなり、そのポリエステルは、第一のポリエステルと第二のポリエステルとを含む。

#### 【0024】

第一のポリエステルは、重量平均分子量 (Mw) が25,000～100,000であり、軟化温度が150～220℃である線状ポリエステルである。

#### 【0025】

第一のポリエステルの重量平均分子量が25,000以上の場合に、トナーのホットオフセット温度および最高定着温度が高くなり、定着温度幅が広がる傾向にあり、100,000以下の場合に、トナーの最低定着温度が低くなる傾向にある。この第一のポリエステルの重量平均分子量の下限値は、29,000以上が好ましく、また上限値は、90,000以下が好ましい。

#### 【0026】

また、第一のポリエステルの軟化温度は、150～220℃の範囲である。軟化温度が150℃以上の場合に、トナーのホットオフセット温度および最高定着温度が高くなり、定着温度幅が広がる傾向にあり、220℃以下の場合に、トナーの最低定着温度が低くなる傾向にある。第一のポリエステルの軟化温度の下限値は、155℃以上が好ましく、160℃以上が特に好ましい。また、上限値は210℃以下が好ましく、200℃以下が特に好ましい。

#### 【0027】

また、第一のポリエステルのガラス転移温度 (以下、T<sub>g</sub>と略す) は、特に制限されないが、50～75℃の範囲が好ましい。第一のポリエステルのT<sub>g</sub>が50℃以上の場合に、トナーの耐ブロッキング性が良好となる傾向にあり、75℃以下の場合に、トナーの最低定着温度が低くなる傾向にある。第一のポリエステルのT<sub>g</sub>の下限値は52℃以上がより好ましく、また上限値は73℃以下がより好ましい。

#### 【0028】

さらに、トナーの定着性と光沢が良好となる傾向にあることから、第一のポリエステルは融点を持たない線状ポリエステル樹脂であることが特に好ましい。

#### 【0029】

第一のポリエステルの酸価は、特に制限されないが、10 mg KOH/g以下であることが好ましい。第一のポリエステルの酸価が10 mg KOH/g以下の場合に、トナーの画像濃度が良好となる傾向にある。この酸価は、8 mg KOH/g以下がより好ましい。

#### 【0030】

第二のポリエステルは、重量平均分子量が2,000～10,000、である線状ポリエステルである。第二のポリエステルの重量平均分子量が2,000以上の場合に、トナーのホットオフセット温度および最高定着温度が高くなる傾向にあり、10,000以下

の場合に、トナーの最低定着温度を下げる事が可能となる傾向にある。第二のポリエステル重量平均分子量の下限値は、3,000以上がより好ましく、また、上限値は9,500以下がより好ましい。

#### 【0031】

第二のポリエステルは、特に制限されないが、軟化温度が100℃以下であるポリエステルを含有することが好ましい。第二のポリエステルが、軟化温度が100℃以下であるポリエステルを含有する場合に、最低定着温度を低下させることができる傾向にある。この軟化温度が100℃以下であるポリエステルの含有量は、特に制限されないが、第二のポリエステル中10質量%以上であることが好ましい。この含有量の下限値は、30質量%以上がより好ましく、50質量%以上が特に好ましい。また、この含有量の上限値は、特に制限されず、第二のポリエステル全量が、軟化温度が100℃以下であるポリエステルであっても構わない。

#### 【0032】

また、第二のポリエステルの軟化温度の下限値は、特に制限されないが、80℃以上であることが好ましい。第二のポリエステルの軟化温度が80℃以上である場合に、耐久性が良好となる傾向にある。この第二のポリエステルの軟化温度の下限値は、85℃以上であることがより好ましい。

#### 【0033】

第二のポリエステルのT<sub>g</sub>は、特に制限されないが、40～70℃の範囲であることが好ましい。第二のポリエステルのT<sub>g</sub>が40℃以上の場合に、トナーの耐ブロッキング性が良好となる傾向にあり、70℃以下の場合に、トナーの最低定着温度が良好となる傾向にある。第二のポリエステルのT<sub>g</sub>の下限値は、45℃以上がより好ましく、また、上限値は65℃以下であることがより好ましい。

#### 【0034】

第二のポリエステルの酸価は、特に制限されないが、40mg KOH/g以下であることが好ましい。第二のポリエステルの酸価が40mg KOH/g以下の場合に、トナーの画像濃度が良好となる傾向にある。この第二のポリエステルの酸価の上限値は、20mg KOH/g以下がより好ましい。

#### 【0035】

さらに、トナーの定着性と光沢が良好となる傾向にあることから、第二のポリエステルは、融点を持たない線状ポリエステル樹脂であることが特に好ましい。

#### 【0036】

また、第二のポリエステルとして、1種類のポリエステルのみを単独で用いて、第一のポリエステルと併用してもよいし、組成、重量平均分子量、軟化温度、T<sub>g</sub>の少なくとも1つが異なる2種類以上のポリエステルのみを併用して第二のポリエステルとし、これを第一のポリエステルと併用してもよい。特に、最低定着温度と定着温度幅とのバランスが良好となる傾向にあることから、第二のポリエステルとして、少なくとも2種のポリエステルを用いることが好ましい。

#### 【0037】

また、第二のポリエステルとして少なくとも2種のポリエステルを用いる場合、その2種のポリエステルの軟化温度差が5℃以上あることが好ましい。第二のポリエステルとして、軟化温度の差が5℃以上あるポリエステルのみを少なくとも2種含む場合に、定着温度幅を広くすることができる傾向にある。この軟化温度の差の上限値は、特に制限されないが、20℃以下であることが好ましい。この軟化温度の差が20℃以下の場合に、トナーの定着温度幅が良好となる傾向にある。

#### 【0038】

本発明においては、第一のポリエステルと第二のポリエステルのみを併用することにより、本願発明の特徴である最低定着温度が130℃以下であり、定着温度幅が40℃以上であるトナーを得ることができる。

#### 【0039】

第一のポリエステルと第二のポリエステルの配合比率は、5/95～95/5（質量比）である。本発明においては、第一のポリエステルと第二のポリエステルの併用し、その配合比率を上記比率とすることによって、最低定着温度が130℃以下であり、定着温度幅が40℃以上であるトナーを得ることができる。この配合比率は、10/90～90/10であることがより好ましく、15/85～85/15であることが特に好ましい。

【0040】

また、第一のポリエステルと第二のポリエステルの含有量については、特に制限されないが、その合計量が結着樹脂中50質量%以上であることが好ましい。

【0041】

第一のポリエステルおよび/または第二のポリエステルの構成成分としては、特に制限されない。

【0042】

例えば、酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸等のジカルボン酸、又はそれらの低級アルキルエステルなどの成分が挙げられる。テレフタル酸、イソフタル酸の低級アルキルエステルの例としては、テレフタル酸ジメチル、イソフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジエチル、イソフタル酸ジエチル、テレフタル酸ジブチル、イソフタル酸ジブチル等を挙げることができる。これらの中では、ハンドリング性及びコストの点でテレフタル酸、イソフタル酸が好ましい。これらのジカルボン酸またはその低級アルキルエステルは、それぞれ単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0043】

その他に有用なジカルボン酸成分の例としては、フタル酸、セバシン酸、イソデシルコハク酸、ドデセニルコハク酸、マレイン酸、フマル酸、アジピン酸、又はそれらのモノメチル、モノエチル、ジメチル、ジエチルエステル又はそれらの酸無水物からの成分が挙げられる。これらのジカルボン酸成分は、トナーの定着性や耐ブロッキング性といった基本特性に関係するため、本発明の目的を損なわない範囲内において、要求性能に応じて適宜に使用することができる。

【0044】

また、アルコール成分としては、例えば、ポリオキシエチレンー(2.0)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(2.0)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2)ーポリオキシエチレンー(2.0)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(6)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2.2)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレンー(2.4)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3.3)ー2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン等の芳香族ジオールが挙げられ、これらは単独でまたは混合で使用することができる。

【0045】

その他に有用なアルコール成分としては、例えば、エチレングリコール、ブタンジオール、ポリエチレングリコール、1, 2ープロパンジオール、1, 4ーブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、水添ビスフェノールA、1, 4ーシクロヘキサンジメタノール、ネオペンチルグリコールなど脂肪族ジオールを挙げることができる。これらは単独でまたは混合で使用することができる。

【0046】

第一のポリエステルおよび/または第二のポリエステルには、離型剤成分を添加して用いることができる。その離型剤成分としては、特に制限されないが、融点が60～100℃の範囲であることが好ましい。離型剤成分の融点が60℃以上の場合に、トナーの耐ブロッキング性が良好となる傾向にあり、100℃以下の場合に、トナーの最低定着温度が良好となる傾向にある。離型剤成分の融点の下限値は、65℃以上がより好ましく、また上限値は95℃以下がより好ましい。

【0047】



離型剤成分としては、特に制限されないが、例えば、ライスワックス（融点79℃）、カルナバワックス（融点83℃）、パラフィンワックス（融点40～90℃）、蜜蝋（融点64℃）等を挙げることができる。これらは、必要に応じて1種以上を適宜選択して使用することができる。

**【0048】**

中でも、25℃における針入度が3以下であるものがより好ましく、さらにアルコール成分を含有するものが特に好ましい。これは、25℃における針入度が3以下であるものを使用すると、トナーの画像安定性が良好となる傾向にあるためである。また、アルコール成分を含有するものを使用すると、アルコール成分の一部が、ポリエステル樹脂の重合時にモノマー成分と反応することによって、重合体成分と離型剤成分との相溶性が向上し、ポリエステル樹脂に含有される、離型剤成分の分散径をより小さくすることができる傾向にあるためである。

**【0049】**

25℃における針入度が3以下であり、アルコール成分を含有する離型剤成分としては、例えば、ライスワックスやカルナバワックス等を挙げることができ、中でも、カルナバワックスが特に好ましい。

**【0050】**

これら、離型剤成分の含有量は、特に制限されないが、第一のポリエステルまたは第二のポリエステル中、0.1～5質量%であることが好ましい。離型剤成分の含有量が、0.1質量%以上の場合、トナーの非オフセット性が良好となる傾向にあり、5質量%以下の場合に、トナーの光沢性や画像安定性が良好となる傾向にある。この含有量の下限値は、0.5質量%以上がより好ましく、上限値は4質量%以下がより好ましい。

**【0051】**

また、本発明において用いる結着樹脂には、第一のポリエステルと第二のポリエステル以外に、第三のポリエステルを、結着樹脂中50質量%を超えない範囲で含有させてもよい。

**【0052】**

次に、本発明のトナーの構成成分である着色剤について説明する。

**【0053】**

本発明において用いる着色剤は、特に制限されず、顔料、染料等が試用できる。例えば、カーボンブラック、ニグロシン、アニリンブルー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ハンザイエロー、ローダミン系染料、クロムイエロー、キナクリドン、ベンジジンイエロー、ローズベンガル、トリアリルメタン系染料、モノアゾ系、ジスアゾ系、縮合アゾ系染料もしくは顔料などを挙げることができ、これらの染料や顔料を単独であるいは混合して使用することができる。

**【0054】**

フルカラートナーの場合には、イエローとしては、ベンジジンイエロー、モノアゾ系染料、縮合アゾ系染料など、マゼンタとしては、キナクリドン、ローダミン系染料、モノアゾ系染料など、シアンとしては、フタロシアニンブルーなどが挙げられる。

**【0055】**

着色剤の含有量は、特に制限されないが、トナーの色調や画像濃度、熱特性の点から、トナー中0.1～10質量%の範囲が好ましい。着色剤の含有量の下限値は1質量%以上がより好ましく、2質量%以上が特に好ましい。また、この含有量の上限値は、8質量%以下がより好ましく、5質量%以下が特に好ましい。

**【0056】**

本発明のトナーは、結着樹脂、着色剤以外に、所望に応じて、荷電制御剤、流動改質剤、磁性体等、離型剤等の添加剤を含有させてもよい。

**【0057】**

荷電制御剤としては、例えば、正帯電制御剤として4級アンモニウム塩や、塩基性もしくは電子供与性の有機物質等が挙げられ、負帯電制御剤として金属キレート類、含金属染

料、酸性もしくは電子求引性の有機物質等が挙げられる。カラートナーの場合、帯電制御剤が無色ないし淡色で、トナーへの色調障害がないことが重要であり、サリチル酸またはアルキルサリチル酸のクロム、亜鉛、アルミニウム等との金属塩、金属錯体、アミド化合物、フェノール化合物、ナフトール化合物等が挙げられる。さらに、スチレン系、アクリル酸系、メタクリル酸系、スルホン酸基を有するビニル重合体を荷電制御剤として用いてもよい。

#### 【0058】

これらの荷電制御剤の含有量は、特に制限されないが、トナー中0.5～5質量%であることが好ましい。この含有量が0.5質量%以上の場合に、トナーの帯電量が十分なレベルとなる傾向にあり、5質量%以下の場合に、荷電制御剤の凝集による帯電量の低下が抑制される傾向にある。

#### 【0059】

流動改質剤としては、特に制限されないが、微粉末のシリカ、アルミナ、チタニア等の流動性向上剤、マグネタイト、フェライト、酸化セリウム、チタン酸ストロンチウム、導電性チタニア等の無機微粉末、スチレン樹脂、アクリル樹脂などの抵抗調節剤、滑剤などが挙げられ、これらは内添剤または外添剤として使用される。流動性改質剤の含有量は、特に制限されないが、トナー中0.05～10質量%であることが好ましい。この含有量が0.05質量%以上の場合に、トナーの性能改質効果が十分に得られる傾向にあり、10質量%以下の場合に、トナーの画像安定性が良好となる傾向にある。

#### 【0060】

本発明のトナーは、磁性1成分現像剤、非磁性1成分現像剤、2成分現像剤の何れの現像剤としても使用できる。磁性1成分現像剤として用いる場合には磁性体を含む磁性体としては、例えば、フェライト、マグネタイト等を初めとする、鉄、コバルト、ニッケル等を含む強磁性の合金の他、化合物や強磁性元素を含まないが適当に熱処理することによって強磁性を表すようになる合金、例えば、マンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-スズ等のマンガンを銅とを含む所謂ホイスラー合金、二酸化クロム等が挙げられる。

#### 【0061】

これらの磁性体の含有量は、特に制限されないが、トナー中40～60質量%であることが好ましい。磁性体の含有量が40質量%以上の場合に、トナーの帯電量が十分なレベルとなる傾向にあり、60質量%以下の場合に、トナーの定着性が良好となる傾向にある。

#### 【0062】

また、2成分現像剤として用いる場合、キャリアと併用して用いられる。キャリアとしては、鉄粉、マグネタイト粉、フェライト粉などの磁性物質、それらの表面に樹脂コーティングを施したもの、磁性キャリア等の公知のものを使用することができる。樹脂コーティングキャリアのための被覆樹脂としては、一般に知られているスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレンアクリル共重合系樹脂、シリコン系樹脂、変性シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、それらの樹脂の混合物などを利用することができる。

#### 【0063】

次に、本発明のトナーの製造方法について説明する。

#### 【0064】

本発明のトナーは、上述の結着樹脂および着色剤、並びに所望に応じて、荷電制御剤、流動改質剤、磁性体、離型剤等の添加剤を混合した後、2軸押出機などで熔融混練し、粗粉碎、微粉碎、分級を行い、必要に応じて無機粒子の外添処理等を行って製造することができる。

#### 【0065】

特に、混練工程においては、押出機のシリンダー内温度がポリエステルの軟化温度よりも高くなるような温度で混練するのが好ましい。また、上記工程において、微粉碎～分級後にトナー粒子を球形にするなどの処理を行ってもよい。

#### 【0066】

このトナー製造時には、必要に応じて、前述したポリエステル中の離型剤成分と同じものやその他の離型剤を外添して配合することができる。その他の離型剤としては、ポリプロピレン系ワックス、ポリエチレン系ワックス、合成エステル系ワックス、パラフィンワックス、脂肪酸アミド、シリコン系ワックス等を挙げることができる。

#### 【0067】

次に、本発明のトナーに用いる結着樹脂の主成分であるポリエステルの製造方法について説明する。

#### 【0068】

ポリエステルの製造方法については、特に制限されず、公知の方法を用いて製造することができる。例えば、ジカルボン酸成分及びグリコール成分と、所望により離型剤成分と一緒に仕込み、エステル化反応又はエステル交換反応、及び縮合反応を経て重合し、ポリエステルを製造する。ポリエステルの重合に際しては、例えば、チタンテトラブトキシド、ジブチルスズオキシド、酢酸スズ、酢酸亜鉛、二硫化スズ、三酸化アンチモン、二酸化ゲルマニウム等の重合触媒を用いることができる。また、重合温度は、特に制限されないが、180℃～290℃の範囲が好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0069】

以下に本発明の実施例を示すが、本発明の実施の態様はこれに限定されるものではない。また、本実施例で示される樹脂やトナーの評価方法は以下の通りである。

#### 【0070】

##### ・樹脂評価方法

##### 1) 重量平均分子量

GPC法によりポリスチレン換算値を以下の条件下で求めた。

#### 【0071】

装置：東洋ソーダ工業（株）製、高速GPC装置「CP8000」

カラム：東洋ソーダ工業（株）製、TSK gel G5000HXLとTSK gel G3000HXLを2本直列に連結に連結

オープン温度：40℃

溶離液：クロロホルム

試料濃度：3mg/10mL

濾過条件：0.45μmテフロン（登録商標）メンブレンフィルターで試料溶液を濾過

流速：1ml/分

注入量：0.1ml

検出器：RI（示差屈折計）

##### 2) 軟化温度

島津製作所（株）製フローテスターCFT-500を用い、1mmφ×10mmのノズルにより、荷重294N（30Kgf）、昇温速度3℃/分の等速昇温下で測定した時、サンプル1.0g中の1/2が流出した温度。

#### 【0072】

##### 3) 酸価

KOH溶液を用いた滴定法による測定値。

#### 【0073】

##### 4) ガラス転移温度

示差走差熱量計を用いて、昇温速度5℃/分で測定した時のチャートのベースラインとガラス転移温度近傍にある吸熱カーブの接線との交点の温度。

#### 【0074】

##### ・トナー評価方法

##### 1) 最低定着温度

複写機「PAGEPREST N4-612II」（カシオ電子工業社製）を改造した装置を用い、未定着画像を画出し、定着温度領域のテストを行った。ここで用いた定着ローラーは、シリコ

ーンオイルが塗布されていない定着ローラーであり、ニップ幅 3 mm、線速 70 mm/s に設定したものである。熱ローラー設定温度を 5℃ずつ下げながら、A4 普通紙（大昭和製紙製：BM64T）の上部に印刷した画像がローラーに付着し、紙の下余白部分を汚すかどうかを目視にて確認し、汚れの生じない最低の設定温度を最低定着温度とした。

【0075】

2) ホットオフセット発生温度、最高定着温度

上記最低定着温度の測定に準じて、トナー像を転写して上述の熱ローラー定着機により定着処理を行い、紙の余白部分にトナー汚れが生じるか否かを目視観察する操作を、前記熱ローラーの設定温度を 5℃ずつ上昇させながら 200℃まで繰り返し、この定着画像について日本電色工業株式会社製のグロスメーター PG-1 を用い、入射角 75 度のときの光沢度測定値を測定した。光沢度は設定温度の上昇に伴い増加するが、ある温度を境に低下する。このように光沢度が低下し始める設定温度をホットオフセット発生温度とみなし、光沢度が最大を示す温度を最高定着温度とした。

【0076】

3) 定着温度幅

最高定着温度と最低定着温度の差を定着温度幅とした。

【0077】

1. ポリエステル樹脂（第一のポリエステル）の製造例

表 1 に示される仕込み組成のモノマー成分と、全酸成分に対して 1500 ppm の三酸化アンチモンを蒸留塔を備え付けた反応容器に投入した。次いで昇温を開始し、反応系内の温度が 265℃になるように加熱し、この温度を保持し、反応系からの水の留出がなくなるまで反応を継続した。次いで、反応系内の温度を 285℃とし、反応容器内を減圧し、反応系からジオール成分を留出させながら縮合反応を行った。反応とともに反応系の粘度が上昇し、攪拌翼のトルクが所望の軟化温度を示す値となるまで縮合反応を実施した。そして、所定のトルクを示した時点で反応物を取り出し、冷却し樹脂 1a~1f を得た。各ポリエステル樹脂の特性値を表 1 に示す。

【0078】

2. ポリエステル樹脂（第二のポリエステル）の製造例

表 2 に示される仕込み組成のモノマー成分、離型剤成分（カルナバワックス）、全酸成分に対して 1000 ppm のジブチル錫オキサイドを蒸留塔備え付けの反応容器に投入した。次いで昇温を開始し、反応系内の温度が 265℃になるように加熱し、この温度を保持し、反応系からの水の留出がなくなるまで反応を継続した。次いで、反応系内の温度を 235℃に保ち、反応容器内を減圧し、反応系からジオール成分を留出させながら縮合反応を行った。反応とともに系の粘度が上昇し、サンプリングを繰り返しながら所望の軟化温度を示す値となるまで縮合反応を実施した。所定の軟化温度を示した時点で反応物を取り出し、冷却し樹脂 2a~2g を得た。樹脂の特性値を表 2 に示す。

【0079】

実施例 1~8 および比較例 1~3

各実施例および比較例においては、結着樹脂として表 3 に示す組合せおよび配合量のポリエステルの合計 93 質量部と、キナクリドン顔料（クラリアント社製 E02）3 質量部、カルナバワックス（東洋ペトロライド社製）3 質量部、負帯電性の荷電制御剤（日本カーリット社製 LR-147）1 質量部を予備混合し、得られた混合物を 2 軸混練機を用いて 160℃で熔融混練し、粗粉碎後、ジェットミル微粉碎機で微粉碎し、分級機でトナーの粒径を整え、平均粒径を 5 μm とした。得られた微粉末に対して、0.2 質量% のシリカ（日本アエロジル社製 R-972）を加え、ヘンシェルミキサーで混合し付着させ、最終的にトナー 1~11 を得た。このトナーを非磁性 1 成分乾式複写機に実装し、初期画像を得、その性能を評価した。

【0080】

得られたトナー 1~11 の評価結果を表 4 に示した。

【0081】

以上の結果から理解されるように、本発明のトナー 1～8 はいずれも 130℃ 以下の良好な低温定着性を発現すると同時に、高いホットオフセット温度および最高定着温度を発現するため、40℃ 以上の広い定着温度幅を示した。

【0082】

これに対して、トナー 9 は第一のポリエステル軟化温度が 150℃ 未満、重量平均分子量が 25,000 未満であるため、ホットオフセット温度および最高定着温度が低くなり、その結果、定着温度幅は 35℃ と狭いものとなった。

【0083】

トナー 10 は、第一のポリエステルの配合量が 5 質量部未満であるため、ホットオフセット温度および最高定着温度が低くなり、その結果、定着温度幅は 10℃ と狭いものとなった。

【0084】

トナー 11 は、第二のポリエステルとして重量平均分子量が 10,000 を越えるものを使用したため、最低定着温度が 150℃ と高くなり、低温定着性に劣るものであった。

【表1】

		合成例 1a	合成例 1b	合成例 1c	合成例 1d	合成例 1e	合成例 1f
仕込み 組成 (mol 部)	テレフタル酸	77	77	77	77	75	72
	イソフタル酸	20	20	20	20	20	20
	アジピン酸	3	3	3	3	5	8
	エチレンジグリコール	105	105	105	105	105	105
	シクロヘキサジメタノール	15	15	15	15	15	15
物性	重量平均分子量 (Mw)	23000	40000	53000	66000	56000	66000
	ガラス転移温度(°C)	57	60	62	65	59	55
	軟化温度(°C)	148	161	175	183	173	175
	酸価(mgKOH/g)	2	2	2	2	2	3

【表 2】

	仕込み 組成 (mol部)	合成例 2a	合成例 2b	合成例 2c	合成例 2d	合成例 2e	合成例 2f	合成例 2g
	テレフタル酸	50	80	85	84	100	100	100
	イソフタル酸	50	20	15	8	—	—	—
	アジピン酸	—	—	—	8	—	—	—
	エチレンジグリコール	67	22	15	20	18	25	25
	シクロヘキシジメタノール	40	20	—	—	—	—	—
	ネオペンチルグリコール	—	65	90	88	—	—	—
	ジオール 1	—	—	—	—	50	50	50
	ジオール 2	—	—	—	—	40	40	40
	カルナバワックス (wt%)	1	4	1	—	2	1	—
	重量平均分子量 (Mw)	6100	7400	6000	13800	5400	5000	4800
	ガラス転移温度 (°C)	49	49	50	55	51	48	51
	軟化温度 (°C)	108	103	100	117	97	92	92
	酸価 (mgKOH/g)	12	11	15	32	16	16	16

ジオール 1 : ポリオキシプロピレンー (2, 2) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン  
ジオール 2 : ポリオキシエチレンー (2, 0) - 2, 2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン

【表 3】

		第一のポリエステル			第二のポリエステル			第二のポリエステル		
		No.	軟化点 (°C)	配合量 (質量部)	No.	軟化点 (°C)	配合量 (質量部)	No.	軟化点 (°C)	配合量 (質量部)
実施例1	トナー1	1c	175	20	2e	97	40	2a	108	40
実施例2	トナー2	1e	173	20	2e	97	40	2a	108	40
実施例3	トナー3	1c	175	20	2c	100	40	2a	108	40
実施例4	トナー4	1f	175	20	2g	92	40	2b	103	40
実施例5	トナー5	1f	175	20	2e	97	40	2a	108	40
実施例6	トナー6	1b	161	30	2e	97	70	—	—	—
実施例7	トナー7	1c	175	30	2f	92	70	—	—	—
実施例8	トナー8	1d	183	30	2f	92	70	—	—	—
比較例1	トナー9	1a	148	30	2e	97	70	—	—	—
比較例2	トナー10	1c	175	3	2e	97	97	—	—	—
比較例3	トナー11	1c	175	20	2d	115	80	—	—	—



【表 4】

		最低定着 温度(℃)	ホットオフセット 温度(℃)	最高定着 温度(℃)	定着温度幅 (℃)
実施例1	トナー1	130	185	180	50
実施例2	トナー2	130	175	175	45
実施例3	トナー3	130	185	180	50
実施例4	トナー4	125	170	165	40
実施例5	トナー5	130	185	185	55
実施例6	トナー6	130	175	175	45
実施例7	トナー7	125	180	175	50
実施例8	トナー8	130	185	170	40
比較例1	トナー9	130	165	165	35
比較例2	トナー10	130	140	140	10
比較例3	トナー11	150	>200	>200	>50

【書類名】 要約書

【要約】 トナーおよびトナー用結着樹脂

【課題】 低温定着性に優れ、定着温度幅が広いトナーおよびこれに用いられる結着樹脂を提供することにある

【解決手段】 結着樹脂として、第一のポリエステルと第二のポリエステルとを含み、第一のポリエステルと第二のポリエステルの質量比が5：95～95：5であり、第一のポリエステルは、重量平均分子量が25,000～100,000で軟化温度が150～220℃の線状ポリエステルであり、また第二のポリエステルは、重量平均分子量が2,000～10,000の線状ポリエステルであるポリエステルを用いる。

【選択図】 なし

特願 2003-274842

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000006035]

1. 変更年月日

1998年 4月23日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都港区港南一丁目6番41号

氏 名

三菱レイヨン株式会社